

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09087351 A**(43) Date of publication of application: **31.03.97**

(51) Int. Cl.

C08G 18/16
C08G 18/08
C08J 9/02
/(C08G 18/16 , C08G101:00)
C08L 75:04

(21) Application number: **07268384**(22) Date of filing: **21.09.95**(71) Applicant: **KAO CORP**

(72) Inventor: **SAKAI MITSURU**
ITO AKITO
HOSOKAWA KOEI
OKUBO MAKOTO
HARADA SHOICHIRO

(54) **PRODUCTION OF POLYURETHANE FOAM**

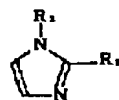
(57) Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyurethane foam having yellowing resistance and showing unimpaired resin strength in mold release and excellent moldability even when the amount of the water-containing blowing agent is increased by reacting an isocyanato-reactive compound with a polyisocyanate in the presence of a specified catalyst.

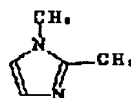
SOLUTION: In reacting a compound having two or more isocyanato-reactive hydrogen atoms and having a molecular weight of 400-10,000 with a polyisocyanate in the presence of a catalyst and a blowing agent, 0.1-3.0 pts. wt. compound (e.g. a compound of formula II or III) represented by formula I (wherein R_1 and R_2 are each H or a 1-4 C alkyl) is used per 100 pts.wt. isocyanato-reactive compound to produce a polyurethane foam having density of 0.20-0.40g/cm³ and a tensile strength of 20kg/cm² or above. The use of the above catalyst makes it possible to obtain a polyurethane foam having unimpaired strength by virtue of its excellent gelation reactivity in mold release and excellent moldability, having yellowing resistance, and being suited for especially soles even when the amount of the

water as the blowing agent is increased to lower the density of the foam.

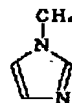
COPYRIGHT: (C)1997,JPO



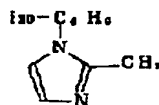
I



II



III



IV

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-87351

(43) 公開日 平成9年(1997) 3月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/16	N F V		C 0 8 G 18/16	N F V
18/08	N G S		18/08	N G S
C 0 8 J 9/02	C F F		C 0 8 J 9/02	C F F
// (C 0 8 G 18/16 101: 00)				

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-269384	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成7年(1995) 9月21日	(72) 発明者	酒井 満 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所 内
		(72) 発明者	井樋 昭人 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所 内
		(72) 発明者	細川 光栄 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所 内
		(74) 代理人	弁理士 細田 芳徳
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンフォームの製造方法

(57) 【要約】

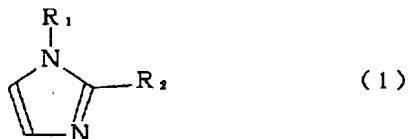
【解決手段】 少なくとも2つのイソシアネート反応性水素原子を含み、かつ400~10000の分子量を有する化合物とポリイソシアネートを触媒および発泡剤の存在下で反応させるポリウレタンフォームの製造方法において、前記イソシアネート反応性化合物100重量部当たりについて、触媒としてイミダゾール化合物を0.1~3.0重量部用いて、成形密度が0.20~0.40 g/cm³、かつ引っ張り強度が20 kg/cm²以上のポリウレタンフォームを得ることを特徴とするポリウレタンフォームの製造方法。

【効果】 本発明により、成形密度を低くするために発泡剤としての水分量を増量した場合にも、脱型時の樹脂強度を損なうことなしに成形性に優れ、耐黄変性を有するポリウレタンフォームが得られる。

【特許請求の範囲】

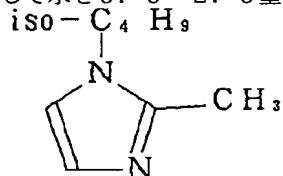
【請求項 1】 少なくとも 2 つのイソシアネート反応性水素原子を含み、かつ 400～10000 の分子量を有する化合物（以下、「イソシアネート反応性化合物」という）と、ポリイソシアネートを触媒および発泡剤の存在下で反応させる、ポリウレタンフォームの製造方法において、前記イソシアネート反応性化合物 100 重量部当たりについて、触媒として下記の一般式（1）で示される 1 種類以上の化合物を 0.1～3.0 重量部用いて、成形密度が 0.20～0.40 g/cm³、かつ引っ張り強度が 20 kg/cm² 以上のポリウレタンフォームを得ることを特徴とするポリウレタンフォームの製造方法。

【化 1】



（式中、R₁ 及び R₂ は同一でも異なってもよく、水素原子あるいは炭素数 1～4 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示す。）

【請求項 2】 イソシアネート反応性化合物 100 重量部当たりについて、発泡剤として水を 0.5～2.0 重



よりなる群から選ばれる 1 種以上である請求項 1～3 いずれか記載のポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項 5】 請求項 1～4 いずれか記載の製造方法により得られる靴底用ポリウレタンフォーム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリウレタンフォームの製造方法に関し、特に靴底等に好適に用いられるポリウレタンフォーム製造のための新規な方法に関するものである。

【0002】

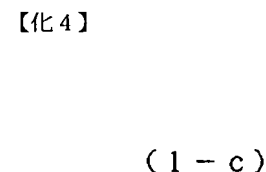
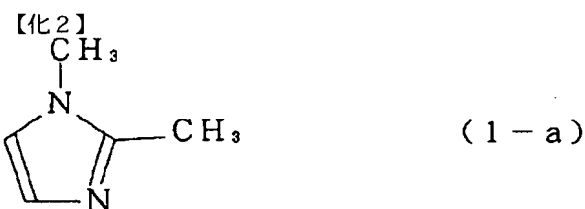
【従来の技術】 通常、靴底等に用いられるポリウレタンフォームは、ポリオール、触媒、発泡剤、整泡剤及び必要に応じて他の助剤を含むポリオール混合物とポリイソシアネートを瞬時に攪拌混合し発泡させて製造される。従来、触媒としては第 3 級アミンが好ましく用いられることは広く知られており、中でもトリエチレンジアミン（以下、TEDA と略す）はその触媒活性のバランスの良さから工業的に使用されている。

【0003】 一方、靴底等に用いられるポリウレタンフ

量部用いる請求項 1 記載のポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項 3】 イソシアネート反応性化合物 100 重量部当たりについて、触媒として更にトリエチレンジアミンを 0.1～2.0 重量部用いる請求項 1 又は 2 記載のポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項 4】 一般式（1）の化合物が、次の 1-a～1-c



フォームに対する要望としては低価格化、軽量化のために低密度化が挙げられている。水発泡を主とするポリウレタンフォームの低密度化は、通常ポリオール混合物の水分量を増量して、発泡倍率を高める方法が用いられる。

【0004】 しかしながら、発泡剤としての水部数を増量させた場合、尿素結合の増加に起因してウレタンフォームの表面の脆性が増し、この結果、機械物性および成形性が著しく低下する。また、金型の形状、意匠等が複雑なものを成形するためには、TEDA だけを触媒として使用するとゲル化と泡化のバランスがとりにくく、脱型強度を得るために使用量を増加させると反応の開始から見掛け上の反応の終了までの間隔が短くなり、液流れ性、操作性、充填性（加工性）が悪くなることが多い。さらに、TEDA 以外の触媒の単独あるいはそれらの併用も試みられているが、それらの問題を解決するに至っていない。一方、反応だけを早くするのに金属触媒は有用であるが、製品の加水分解等の劣化を促進させることから使用条件等に限界がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的

は、上記の課題を解決すべく、成形密度を低くするために発泡剤としての水部数を増量した場合にも、脱型時の樹脂強度を損なうことなしに成形性に優れ、耐黄変性を有するポリウレタンフォームを得るための製造方法を提供することにある。

【0006】

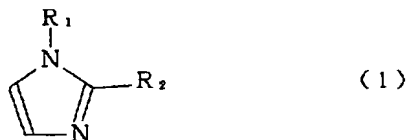
【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記問題点を解決するために鋭意検討の結果、特定のイミダゾール触媒を用いることによって上記の問題点を解決することを見出し、本発明に到達した。

【0007】即ち、本発明の要旨は、

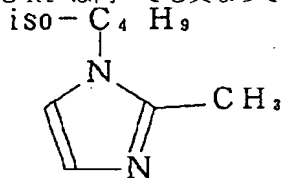
(1) 少なくとも2つのイソシアネート反応性水素原子を含み、かつ400～10000の分子量を有する化合物と、ポリイソシアネートを触媒および発泡剤の存在下で反応させる、ポリウレタンフォームの製造方法において、前記イソシアネート反応性化合物100重量部当たりについて、触媒として下記の一般式(1)で示される1種類以上の化合物を0.1～3.0重量部用いて、成形密度が0.20～0.40g/cm³、かつ引っ張り強度が20kg/cm²以上のポリウレタンフォームを得ることを特徴とするポリウレタンフォームの製造方法、

【0008】

【化5】



【0009】(式中、R₁ 及び R₂ は同一でも異なって



【0013】よりなる群から選ばれる1種以上である前記(1)～(3)いずれか記載のポリウレタンフォームの製造方法、並びに

(5) 前記(1)～(4)いずれか記載の製造方法により得られる靴底用ポリウレタンフォーム、に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明のポリウレタンフォームの製造方法は、イソシアネート反応性化合物と、ポリイソシアネートを触媒および発泡剤の存在下で反応させてポリウレタンフォームを製造する方法において、イソシアネート反応性化合物100重量部当たりについて、触媒として下記の一般式(1)で示される1種類以上の化合物を0.1～3.0重量部用いることを特徴とするものである。

いてもよく、水素原子あるいは炭素数1～4の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示す。)

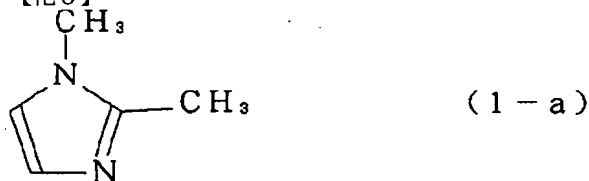
(2) イソシアネート反応性化合物100重量部当たりについて、発泡剤として水を0.5～2.0重量部用いる前記(1)記載のポリウレタンフォームの製造方法、

(3) イソシアネート反応性化合物100重量部当たりについて、触媒として更にトリエチレンジアミンを0.1～2.0重量部用いる前記(1)又は(2)記載のポリウレタンフォームの製造方法、

(4) 一般式(1)の化合物が、次の1-a～1-c

【0010】

【化6】



【0011】

【化7】



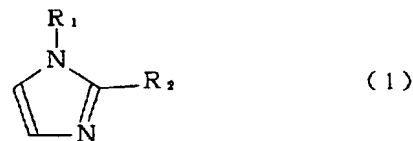
【0012】

【化8】

(1-c)

【0015】

【化9】



【0016】(式中、R₁ 及び R₂ は同一でも異なっていてもよく、水素原子あるいは炭素数1～4の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示す。)

【0017】一般式(1)において、R₁ 及び R₂ で示されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げ

られる。

【0018】一般式(1)で示される化合物としては、具体的には、1-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール等が挙げられ、好ましくは1, 2-ジメチルイミダゾールが挙げられる。

【0019】本発明では、前記イソシアネート反応性化合物100重量部当たりについて、触媒として一般式

(1)で示される1種類以上の化合物を0. 1~3. 0重量部、好ましくは0. 2~2. 0重量部、より好ましくは0. 3~1. 8重量部用いる。このような使用量とすることにより、フォーム表面の脆性が大幅に改善され、物性の良いポリウレタンフォームを製造することができる。

【0020】一般式(1)で示される化合物の使用量が0. 1重量部未満ではウレタンフォーム表面の脆性改善効果がなく、成形性が著しく悪くなる。また、3. 0重量部を越えると、一般式(1)で示される化合物の酸化反応が容易に起こるため、ウレタンフォームの黄変が著しく進行し好ましくない。

【0021】さらに本発明においては、脱型時間を調整するために一般式(1)で示される化合物にTEDAを組み合わせ使用することもできる。即ち、TEDAの併用量を多くすると脱型直後の強度が高くなり、脱型時間を短縮して生産性を高めることができる。このような場合のTEDAの使用量は、イソシアネート反応性化合物100重量部当たりについて、0. 1~2. 0重量部が好ましく、0. 2~1. 5重量部がより好ましい。

【0022】また、本発明の一般式(1)で示される化合物はあらかじめ溶剤に混合しても使用でき、溶剤としてはポリウレタンフォーム製造の際に通常使用される鎖延長剤、架橋剤が好ましく使用できるが、これらに限定されるものではない。

【0023】本発明に用いることのできるイソシアネート反応性化合物、即ち少なくとも2つのイソシアネート反応性水素原子を含む化合物は、400~10000の分子量を有し、好ましくは1000~3000の分子量を有するポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール及びポリマーポリオール等である。

【0024】かかるポリエステルポリオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン等の多価アルコールとフタル酸、マレイン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、テレフタル酸などの多塩基酸との縮重合物であって末端に水酸基を有するものが使用される。

【0025】ポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサ

2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類にアルキレンオキシドを付加重合させて得られるポリエーテルポリオールやポリテトラメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。

【0026】本発明の実施にあたっては必要に応じて分子量32以上400未満のポリヒドロキシ化合物を通常の鎖延長剤、架橋剤として使用してもよいことは勿論であり、このポリヒドロキシ化合物の使用により、得られるポリウレタンフォームの性質を適宜調節することができる。

【0027】本発明で使用されるポリイソシアネートは例えばトルエンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート化合物、あるいは、これらの混合物、変性物、または、これらによるプレポリマーである。特に、トルエンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、あるいは、これらの混合物、変性物、または、これらによるプレポリマーが好ましくは使用される。ここで、プレポリマーとは、上記のポリイソシアネートを予めポリエステルポリオール等と反応させて得られたポリマーである。

【0028】ポリイソシアネートの使用量は、イソシアネート反応性化合物の100重量部に対して50~150重量部となる量である。

【0029】また、本発明による触媒の組み合わせによりポリウレタンフォームを製造する際には、整泡剤および発泡剤が使用される。整泡剤としては主としてシリコン系整泡剤が使用され、フッ素系の整泡剤およびシリコン或いはフッ素を含まない一般の界面活性剤等が適宜使用され、発泡剤としては周知のとおり、ポリイソシアネートと反応して二酸化炭素を発生する水、またはポリウレタンの生成反応には関与しない発泡剤が使用できる。さらに必要に応じて変色防止剤、安定剤、防カビ剤等を用いることができる。

【0030】本発明においては、発泡剤である水の使用量は、得られるポリウレタンフォームの低密度化の観点から、イソシアネート反応性化合物100重量部当たりについて、0. 5~2. 0重量部用いることが好ましく、0. 8~1. 8重量部用いることがより好ましい。

【0031】本発明の方法は以下のようにして実施される。本発明によれば、反応成分は多くの場合においてプレポリマー法或いはセミプレポリマー法によりそれ自体

10

20

30

40

50

公知のワンショット法によって反応させられる。

【0032】フォームの製造にあたっては本発明により発泡を密閉型中で行うこともできる。この目的のために反応混合物が金型中に注入される。適当な金型材料は、例えばアルミニウムのような金属またはエポキシ樹脂のようなプラスチックである。発泡性反応混合物は金型内で発泡してフォームを形成する。型内発泡はフォームがその表面に気泡構造を有するようにして行われるが、これをフォームが密度の高い皮膜部と海綿状の芯部とを有するようにして行うこともできる。この点について本発明によれば、発泡性反応混合物を発泡体が丁度金型を充填するような量で型中に導入することができる。しかし、発泡性反応混合物を金型内に発泡体を充填するのに必要とされるよりも多く金型中に導入することもできる。

【0033】多くの場合において、好ましい型内発泡のためにそれ自体公知であるシリコン系等の離型剤が用いられる。

【0034】本発明の製造方法により製造されるポリウレタンフォームは、成形密度が0.20~0.40g/cm³ であり、かつ引っ張り強度が20kg/cm² 以

成形密度

モールド温度

ポリオール混合物およびプレポリマー保持温度

脱型時間

シート物性および成形性を評価し、結果を表2、3に示した。成形性はシート表面のボイド、スキン状態、気泡の大きさ、収縮等を目視で評価し、良好である場合を○、一部欠陥がある場合を△、複数の欠陥がある場合を×で示した。また、黄変性は成形したシート表面の1日後（成形直後から暗室に放置）及び6日後（1日後のYI値を測定したシートを室内の直接日光が当たらない場

上であり、好ましくは成形密度が0.20~0.36g/cm³ であり、かつ引っ張り強度が20kg/cm² 以上、より好ましくは成形密度が0.20~0.32g/cm³ であり、かつ引っ張り強度が20kg/cm² 以上、更に好ましくは成形密度が0.24~0.32g/cm³ であり、かつ引っ張り強度が24kg/cm² 以上である。ここで、引っ張り強度は、成形後1日以上経過して強度が安定したものについての測定値である。本発明により製造されるポリウレタンフォームは、上記の性質より靴底用ポリウレタンフォームとして好適に用いられる。

【0035】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0036】実施例1~9、比較例1~5

ポリウレタン製造のための原料の混合割合を表1に示す配合とし、(株)ポリウレタンエンジニアリング製、MU-203S成形機を用いて発泡し、200×150×10mmのポリウレタンフォームシートを成形した。成形条件は下記の如きである。

0.30g/cm³

50±2℃

40±2℃

5分

所に放置)の各々のYI値を分光色差計で測定し、評価した。YI₆(6日後)/YI₁(1日後)が7以下の場合を○、7以上の場合を×で示した。なお、引っ張り強度はショッパ引張り試験機にて測定した。

【0037】

【表1】

	成 分	(重量部)
A	ポリエステルポリオール OHV=52、MW=2160	100.0
	エチレングリコール	6.0
	シリコン系整泡剤	1.0
	水	1.2
	触媒	表2、3
B	花王(株)市販プレポリマーB-2009 (ポリエステルと4,4-ジフェニルメタンジイソシアネートのプレポリマー、) (NCO=18.5%)	A/B= 110~115/100

【0038】

【表2】

		触 媒 (重量部)				引 張 強 度 (kg/cm ²)		成形性	黄変性
		1-メチル イミダゾール	1,2-ジメチル イミダゾール	1-イソブチル-2- メチルイミダゾール	トリエチレン ジアミン				
						脱型直後	1 日 後		
実 施 例	1	1.50	0	0	0	7.3	29.3	○	○
	2	0	0.50	0	0	3.3	29.4	○	○
	3	0	1.00	0	0	6.0	30.7	○	○
	4	0	1.50	0	0	8.8	31.8	○	○
	5	0	0	1.50	0	7.1	28.5	○	○
	6	0.75	0.75	0	0	7.8	30.3	○	○
	7	0	0.30	0	0.40	10.2	30.5	○	○
	8	0	0.50	0	0.40	11.4	31.5	○	○
	9	0	1.00	0	0.40	13.2	32.4	○	○

【0039】

【表3】

		触 媒 (重量部)				引 張 強 度 (kg/cm ²)		成形性	黄変性
		1-メチル イミダゾール	1,2-ジメチル イミダゾール	1-イソブチル-2- メチルイミダゾール	トリエチレン ジアミン				
						脱型直後	1 日 後		
比 較 例	1	0	0	0	0.40	9.1	27.5	×	○
	2	0	0.05	0	0	成形不可	—	—	—
	3	0	0.05	0	0.40	9.2	27.9	△	○
	4	3.50	0	0	0	12.3	31.0	○	×
	5	0	0	0.05	0.40	9.1	27.7	×	○

【0040】表2の結果が示すように、本発明品は引張強度、成形性及び耐黄変性に優れていた。これに対し、表3の結果が示すように、TEDAのみを使用した比較例1では成形性が悪く、イミダゾール触媒の使用量が少なすぎる比較例2, 3, 5では成形不能または成形性が悪く、イミダゾール触媒の使用量が多すぎる比較例4では黄変し易かった。また、TEDAを併用した実施例7～9では、脱型直後の引張強度が高くなっていた。

【0041】実施例10～16、比較例6～11成形密度および原料の混合割合以外の条件を実施例1～9、比較例1～5と同じくして、ポリウレタンフォームシートを成形した。その時の原料の混合割合を表4に、結果を表5, 6に示した。

【0042】

【表4】

	成 分	重 量 部	
		成形密度 (g/cm ³)	
		0.25	0.36
A	ポリエステルポリオール OHV=52、MW=2160	50.0	100.0
	ポリエステルポリオール OHV=86、MW=1900	50.0	0
	エチレングリコール	11.0	4.0
	シリコン系整泡剤	1.0	1.0
	水	1.6	1.0
	触媒	表 5, 6	
B	花王(株)市販プレポリマーB-2009 (ポリエステルと4,4-ジフェニルメタンジイソシアネートのプレポリマー) (NCO=18.5%)	A/B=70~75/100	A/B=125 ~ 130/100

【0043】

【表5】

		触 媒 (重量部)				成形密度 (g/cm ³)	1日後の 引張強度 (kg/cm ²)	成形性	黄変性
		1-メチル イミダゾール	1,2-ジメチル イミダゾール	1-イソブチル-2- メチルイミダゾール	トリエチレン ジアミン				
実 施 例	10	1.50	0	0	0	0.36	33.3	○	○
	11	0	1.50	0	0	0.36	35.2	○	○
	12	0	1.50	0	0	0.25	25.3	○	○
	13	0	0	1.50	0	0.36	32.4	○	○
	14	0.75	0.75	0	0	0.36	34.7	○	○
	15	0	0.30	0	0.40	0.36	34.6	○	○
	16	0	0.50	0	0.40	0.25	24.9	○	○

【0044】

【表6】

		触 媒 (重量部)				成形密度 (g/cm ³)	1日後の 引張強度 (kg/cm ²)	成形性	黄変性
		1-メチル イミダゾール	1,2-ジメチル イミダゾール	1-イソブチル-2- メチルイミダゾール	トリエチレン ジアミン				
比 較 例	6	0	0	0	0.40	0.36	31.3	△	○
	7	0	0	0	0.40	0.25	23.1	×	○
	8	0	0.05	0	0	0.36	成形不可	—	—
	9	0	3.50	0	0	0.36	36.0	○	×
	10	0	0.05	0	0.40	0.36	31.6	△	○
	11	0	0.05	0	0.40	0.25	23.5	×	○

【0045】表5の結果が示すように、本発明品は成形密度を変えた場合でも、引張強度、成形性及び耐黄変性に優れていた。これに対し、表6の結果が示すように、TEDAのみを使用した比較例6、7では成形性が悪く、イミダゾール触媒の使用量が少なすぎる比較例8、

10、11では成形不能または成形性が悪く、イミダゾール触媒の使用量が多すぎる比較例9では黄変し易かった。

【0046】

【発明の効果】本発明による触媒の使用により、成形密

度を低くするために発泡剤としての水分量を増量した場合にも、その優れたゲル化反応性により脱型時の樹脂強度を損なうことなしに成形性に優れ、耐黄変性を有する

ポリウレタンフォームが得られる。従って、本発明により得られるポリウレタンフォームは、特に靴底用ポリウレタンフォームとして有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶ 識別記号 庁内整理番号
C 0 8 L 75:04

F I 技術表示箇所

(72)発明者 大久保 真
和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(72)発明者 原田 昇一郎
和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内